

⑨ 日本国特許庁(JP)

特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-115223

⑤ Int. Cl.⁵
C 08 G 67/02識別記号
NRA庁内整理番号
6944-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)4月27日

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全9頁)

⑭ 発明の名称 ポリケトン重合体の製造

⑯ 特 願 平1-241656

⑰ 出 願 平1(1989)9月18日

優先権主張 ⑱ 1988年9月19日 ⑲ オランダ(NL) ⑳ 8802312

⑳ 発 明 者 ヨハンネス・アドリア オランダ国、1031・セー・エム・アムステルダム、バトハ
ヌス・マリア・ファ アイスウエヒ・3
ン・ブローエクフオー
フエン

㉑ 出 願 人 シエル・インターナシ オランダ国、ザ・ハーグ・2596・ハー・エル、カレル・フ
ヨナル・リサーチ・マ アン・ビュランドトラーン・30
ートスハツペイ・ベ
ー・ヴェー

㉒ 代 理 人 弁理士 川口 義雄 外2名

明 細 書

の炭素原子を含む二箇の有機架橋基である)の
ビスホスフィン

1. 発明の名称

ポリケトン重合体の製造

2. 特許請求の範囲

(1) 0.5-2.5 dl/g の L V N (60) と 225℃ を超
す融点を持つ重合体であって、一酸化炭素とエテ
ン及び任意成分としての1種又はそれ以上の上
その他のα-オレフィンとから成るポリマーⅡを、
高温高圧の下で、ポリマーⅡが溶解しないか又は
ほとんど溶解しない希釈剤中の融媒組成物(この
融媒組成物は a) バラジウム化合物、

b) 4より小さいpKaを持つ酸の陰イオン、及び

c) 一般式 $(R_2)_2P-R-P(R_2)_2$ (式中 R_2 はアリール基を被わすが、このアリール

基は当該アリール基の結合するリン原子に関し

オルト位に少なくとも1個のアルコキシ置換基

を持っており、Rは架橋の中に少なくとも2個

を基本成分とする)の溶液と前記単量体を接触さ
せて製造し、その重合の終結後、生成した固体の
ポリマーⅡを重合混合物から分離することにより
下記ポリマーⅠを製造するために必要な融媒溶液
を得、この先行した重合から生じた融媒溶液と一
酸化炭素及び1個又はそれ以上のオレフィン系不
飽和化合物とを高温高圧で接触させることにより
前記単量体より成るポリマーⅠを製造することを
特徴とする、ポリケトン重合体の製造方法。

(2) ポリマーⅡの製造において使用した単量体混
合物がエテンに加えて、1種又はそれ以上のα-
オレフィンを更に含んだ場合、該α-オレフィン
が分子当たり10個より少ない炭素原子を含有したこ
とを特徴とする請求項1に記載の方法。

(3) ポリマーⅡの製造を40-120℃の温度、20-150

bar の全圧及び 0.5-5 の α -オレフィン/一酸化炭素の分圧比で行なったことを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の方法。

(4) ポリマー II の製造において、重合させる α -オレフィンの 1 モル当り 10^{-7} - 10^{-3} モルのパラジウムを含むような量の触媒組成物を使用したことを特徴とする請求項 1~3 の内いずれか 1 項に記載の方法。

(5) ポリマー II の製造において、使用した触媒組成物がパラジウムの 1 モル当り 0.5-50 モルの成分 b) 及び 0.5-2 モルの成分 c) を含有したことを特徴とする、請求項 1~4 の内いずれか 1 項に記載の方法。

(6) ポリマー I の製造において、用いる単量体混合物、温度及び全圧がポリマー II の製造に用いたそれらと同じであることを特徴とする請求項 1~5 の内いずれか 1 項に記載の方法。

交互に現われるものの製造は、

- a) パラジウム化合物、
- b) 4 より小さい pKa の酸の酸イオン、及び
- c) 一般式 $(R_1)_2P-R-P(R_1)_2$ (式中 R_1 は芳香族ヒドロカルビル基を表わし、R は架橋中に少なくとも 2 個の炭素原子を含む二価の有機架橋基である)

を基本成分とする触媒組成物を、前記重合体を溶かさないか又はほとんど溶かさない希釈剤に溶解した溶液に、高温高圧下で前記単量体を接触させることによって可能である。

反応条件と触媒組成の選択に応じて、変化に富む平均分子量の重合体を製造することができる。

本特許出願で述べた重合体がより高い分子重を持つていれば、その固有粘度も概して高くなる。本発明重合体の固有粘度を決定するためには、先ず第一に重合体を m -クレゾールに溶解して四つの

(7) 循環法で実施することを特徴とする請求項 6 に記載の方法。

(8) 触媒溶液を重合反応器に循環する前に、たとえば蒸餾により希釈剤を一部除去して液量を減ずること、及び新たな触媒組成物を加えて触媒濃度を増加することにより容積と触媒濃度を先行の重合反応で使用したそれらに実質的に調節することを特徴とする請求項 7 に記載の方法。

(9) 小部分をスリップストリームとして循環液から分離することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の方法。

ジ. 発明の詳細な説明

本発明はポリケトン重合体、すなわち、1 個又はそれ以上のオレフィン系不飽和化合物と一酸化炭素との重合体の製造方法に係わる。

一酸化炭素とエテンとの鎖状共重合体で、その単量体単位 $-(CO)-$ 及び $-(C_2H_4)-$ が

異なる濃度で四通りの溶液を調製する。そしてこれらの溶液の各々の 60°C における粘度を 60°C の m -クレゾールのそれと比較して粘度計で測定する。 T_0 と T_p がそれぞれ m -クレゾール及び重合体溶液の流出時間を表わすとき、相対粘度 (η_{rel}) は $\eta_{rel} = T_p / T_0$ で決定される。対数粘度数 (η_{inh}) は式: $\eta_{inh} = \ln \eta_{rel} / c$ (式中 c は溶液 100 ml 当りのグラムで表わす重合体濃度を意味する) に従って η_{rel} から計算できる。四つの重合体溶液の各々について見出した η_{inh} を対応の濃度に対して図表にとり次いで $c=0$ まで外挿すると固有粘度 $[\eta]$ を dl/g で得るが、以下本文中では「固有粘度」で引用せず、国際純正及び応用化学連合の勧告する呼称により「極限粘度数」(LVN) で引用する。

実際の応用については、約 0.5-2.5 dl/g の $LVN(60)$ を持つ重合体に先ず関心が向けられる。

前記のようにして製造され、重合体は約 255 - 260 °C の融点を持つが、その融点は L V N (60) には実質的に関係ない。

これらの重合体について本出願人が行なった早期の研究で分っていたところでは、これらの重合体を製造する原料の単量体混合物中に、一酸化炭素とエテンに追加して、プロペンのような1個又はそれ以上の α -オレフィン(簡単のためAと呼ぶ)を含有させる場合は、重合体の融点を下げることができる。このように単位 $-(CO)-(C_2H_4)-$ と単位 $-(CO)-A'-$ (式中A'は用いられる α -オレフィンAから誘導される単量体単位を表わす)で構成される直鎖重合体が製造される。単位 $-(CO)-(C_2H_4)-$ 及び $-(CO)-A'-$ は重合体内部に無秩序な分布で現われる。重合体中に配合される単量体Aの量が大きくなるに従っ

他の α -オレフィンから成る重合体の製造の終結に当って、生成重合体を触媒含有液体から分離し、この液体を単量体混合物ともう一度接触させることを狙った初めの計画は実際上の難点のため実施されなかった。この難点は二重にある。第一には、この液体は触媒組成物中に初めに存在したパラジウムの量のうちの少しの量、通例その20重量%より少ない量を含むのみである。更に、この液体には低重合体をかなりの量——通例は生成重合体をもとに計算して1重量%より多い——を含んでいる。この液体の循環により工程中にこの低分子成分の急速な累積を生じ、これは当然望ましくない。これまでは、通常の手順として分離した液体を蒸留により分割し、重合反応器に戻す精製希釈剤の留分と触媒残部及び低重合体を含む残留分にした。パラジウム分は残留分中に存する触媒残部の分解によって回収した後、所望により更に触媒の製造

で、得られる重合体より低い融点を持つようになる。実際の応用では、225°Cより高い融点を持つ重合体に関心が集まる。

前記の重合の間、希釈剤中に懸濁した形で重合体が得られる。所望の重合度を得た後、一般には反応混合物を冷却し圧力を解除することにより重合を終了する。尹過、洗浄および乾燥により懸濁液から重合体を分離することができる。この重合体の製造について本出願人が行なった研究の示すところでは、重合中に使った触媒組成物の一部は最後は生成した重合体に入り、残りは希釈剤に溶解して残留する。その上、希釈剤中に残留する触媒組成物はなおその活性を保持し、従って原理上は追加分の重合体の製造に使えと考えられることが分った。0.5~2.5 dl/g の L V N (60) と 225 °C を越す融点を持つ重合体であって、一酸化炭素とエテン及び任意成分の1個又はそれ以上の

に使用してもよい。

前述の重合体製造について本出願人が行なった研究において、成分c)として触媒組成物中に使用される一般式 $(R_1)_2P-R-P(R_1)_2$ のビスホスフィン、一般式 $(R_2)_2P-R-P(R_2)_2$ (式中 R_2 はアリアル基が結合しているリン原子に関しオルト位に少なくとも1個のアルコキシ置換基を持つアリアル基を表わす)のビスホスフィンにより置き換えると有利であることが更に見出された。0.5~2.5 dl/g の L V N (60) と 225 °C を越す融点を持つ重合体であって、一酸化炭素とエテン及び任意成分の1個又はそれ以上の他の α -オレフィンから成る重合体を製造するために使用される二つの触媒組成物の性質の比較が示したところでは、同様な反応速度では、成分c)としてアルコキシ置換ビスホスフィンを含む触媒組成物はかなり高い L V N を持つ重

合体を生じ、そして逆に、LVNの重合体を製造する際、それらはかなり高い重合速度を発揮する。

0.5~2.5 dl/gのLVN(60)と225℃を越す融点を持つ重合体であって、一酸化炭素とエテン及び任意成分の1個又はそれ以上の他の α -オレフィンから成る重合体の製造のため、成分c)としてアルコキシ置換ビスホスフィンを含む触媒組成物を応用することについて更に研究を進めたところ、置くべきことに、これらの触媒組成物を使用する場合は、触媒含有の液体の再循環が考慮できない理由であった前記二つの障害が実質的に除かれることが分った。これらの触媒組成物を用いた後に、反応混合物から生成重合体を分離すると、その結果として、触媒組成物中に初め存在したパラジウムの量の実質的部分、明確には普通60重量%より多くを含む液体を生ずることを見

a) パラジウム化合物、

b) 4より小さいpKaを持つ酸の陰イオン、及び

c) 一般式 $(R_2)_2P-R-P(R_2)_2$ (式中 R_2 はアリール基の結合するリン原子に関しオルト位に少なくとも1個のアルコキシ置換基を持つアリール基を表わし、Rは架橋中に少なくとも2個の炭素原子を含む二価の有機架橋基である)のビスホスフィン

を基本成分とする)を溶解した溶液に高温高圧下に原料単量体を接触させて製造し、その重合の終結後、生成した固体のポリマーIIを重合混合物から分離することによりポリマーIを製造するため必要な触媒溶液を得、この先行の重合から生じた触媒溶液に原料単量体を高温高圧で接触させてポリマーIを製造する方法である。

ポリマーIIの製造において、エテンに加えて、1個又はそれ以上のその他の α -オレフィンを含

出したことによる、この液体は微量の低重合体、普通は生成重合体をもとに計算して0.1重量%より少なく含むのみであることが見出された。これら二つの性質の組合せのために、類似の交互重合体又は一酸化炭素と1個又はそれ以上のオレフィン系不飽和化合物から成るその他の交互重合体を引続いて製造する際の触媒溶液として使用するのに、該液体は非常に好適である。

従って本特許出願は重合体の製造方法に係り、一酸化炭素と1個またはそれ以上のオレフィン系不飽和化合物より成るポリマーIを製造するに当り、0.5~2.5 dl/gのLVN(60)と225℃を越す融点を越す融点を持ち、一酸化炭素とエテン及び任意成分の1個又はそれ以上のその他の α -オレフィンから成るポリマーIIを、ポリマーIIを溶かさないか又はほとんど溶かさない希釈剤中に触媒組成物(この触媒組成物は

単量体混合物を使用する場合には、これらの α -オレフィンが含む炭素原子は分子当り10個より少ないことが好ましい。ポリマーIIの製造で、出発混合物がそのような単量体混合物であれば、好ましくは一つだけ他の α -オレフィン、そして特にプロパンを含むことである。

ポリマーIIを製造するには、40~120℃の温度、20~150 barの全圧、及び0.5~5の α -オレフィン/一酸化炭素分圧比が好ましく、特に、50~100℃の温度、30~100 barの全圧及び0.6~3.5の α -オレフィン/一酸化炭素分圧比が好ましい。ポリマーIIの製造は該重合体が多量であるか又はほとんど不溶の希釈剤中で行なう。非常に好適な希釈剤は低級アルコール特にメタノールである。ポリマーIIの製造には、重合する α -オレフィンの1モル当りの触媒組成物の量を、 10^{-7} ~ 10^{-3} モルのパラジウム、特に 10^{-6} ~ 10^{-4} モルを含

むように使用することが好ましい。

ポリマーⅡの製造に使われる触媒組成物の中、成分a)は好ましくは、カルボン酸のパラジウム塩であって、特に酢酸パラジウムが好ましい。成分b)としては、触媒組成物が2より小さいpKaを持つ酸の陰イオンを含むのが好ましく、特にトリフルオロ酢酸が好ましい。成分b)は触媒組成物中に存在する量としてパラジウムの1モル当り好ましくは0.5~50モル、そして特に1~25モルが好ましい。成分b)は触媒組成物中に配合するのに酸の形でも又は塩の形でもいずれでもよい。塩を成分b)として使うときは、第二銅塩を優先する。

ポリマーⅡの製造に用いる触媒組成物中、成分c)に存するR₂基はフェニル基の結合するリン原子に関してオルト位に少なくとも1個のメトキシ置換基を含むフェニル基であることが

触媒組成物中で使用されるビスホスフィンの好ましい量はパラジウムの1モル当り0.5-2モル、特に好ましくは0.75-1.5モルである。

ポリマーⅡの製造に用いる触媒組成物の活性を高めるため、1,4-キノンを成分d)として配合してもよい。この目的に対して、1,4-ベンゾキノン及び1,4-ナフトキノンは非常に適している。1,4-キノンの使用量はパラジウムの1モル当り5-5000モルが好ましく、特に好ましくは10-1000モルである。

ポリマーⅠの製造中に一酸化炭素と重合する適格なオレフィン系不飽和化合物は専ら炭素と水素から成る化合物、並びに炭素と水素に加えて1個又はそれ以上のヘテロ原子を含む化合物である。ポリマーⅠの製造には、1個またはそれ以上のα-オレフィンをオレフィン系不飽和化合物として用いるのが好ましい。ポリマーⅠを製造する方法

好ましく、架橋基好ましくは架橋中に3個の原子を含み、少なくともそれらの中2個が炭素原子であるものである。適当な架橋基Rの例は $-CH_2-CH_2-CH_2-$ 基、 $-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-$ 基及び $-CH_2-Si(CH_3)_2-CH_2-$ 基である。触媒組成物中成分c)として使用できる非常に適当なビスホスフィンには1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、1,3-ビス[ジ(2,4-ジメトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、1,3-ビス[ジ(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン、及び1,3-ビス[ジ(2,4,6-トリメトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンである。

ポリマーⅡの製造の場合、成分c)として1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパンより成る触媒組成物の使用が好ましい。触

で使用する単量体混合物、温度及び全圧をポリマーⅡの製造で使用するのと同じくすることが特に好ましい。

本発明の方法を実施するには、重合混合物からポリマーⅡを分離した後得られる触媒含有液体を重合反応器に循環させ、そこでポリマーⅡの製造で使ったものと同じの一酸化炭素/α-オレフィン混合物ともう一度接触させる循環法とするのが非常に好適である。この場合ポリマーⅡの製造に用いたのと同じ反応条件の下で重合反応を行なうならば、ポリマーⅠとポリマーⅡの間の相違は当然消滅することになる。一酸化炭素とエテン及び任意成分の1個又はそれ以上のその他のα-オレフィンから成る重合体であって、0.5-2.5 dl/gのLVN(60)と225℃を越す融点を持つ一定の重合体の製造に、本発明の方法を循環法として実施する場合、先行の重合反応の状況と実質

的に一致する状況を反応器から作り出すため、そこに存在する循環液体の体積と触媒組成物の量との両方とも調整することが好ましい。触媒組成物の量について、このことは循環液体に新たな触媒組成物を追加せねばならなくなることを意味し、それは初めに使った触媒組成物の一部が先行の重合反応中に製造された重合体中に残留していて、そのものから洗浄により除くことができないことによる。循環液体の体積に関する限り、利用できる体積は重合反応器に必要な容積よりも假して大きい。これは生成した重合体を、たとえば戸過により重合混合物から分離した後、相当な部分の触媒含有の希釈剤が付着液として重合体中に残留し、新たな希釈剤で完全に洗浄することによりようやくそこから排除できるという事実による。本発明の方法で、役立つ触媒組成物を再利用のため出来るだけ多量に捕集することが重要であることは明

bar で一酸化炭素分圧が27 barとなるようにエテンと一酸化炭素を吹き込んだ。続いて、

メタノール	45 ml、
トルエン	15 ml、
酢酸パラジウム	0.1 mmol、
トリフルオロ酢酸	2 mmol、及び
1,3-ビス(ジフェニルホス フィノ)プロパン	0.12 mmol

を含む触媒溶液をオートクレーブに導入した。

オートクレーブの内圧を一酸化炭素/エテンの1:1混合物の導入によって保持した。反応混合物を室温に冷却し圧力を解放することにより5.2時間後に重合を終結した。共重合体を戸し去り戸液1.1ℓを得た。次いで共重合体を1.3ℓの新しいメタノールで洗って70℃で乾燥した。収量は共重合体72gであった。重合速度は共重合体1.3kg/バラジウム²~~4.5~~・時間であった。共重合体は

らかであるから、触媒含有の戸液と触媒含有の洗液は一緒にまとめる。過剰の希釈剤は循環液体から蒸留によって簡単に除くことができる。本発明によるポリマーIIの製造中低重合体の発生は少ないけれども、触媒含有の液体の循環反復により長期的にはやはり望ましくない低重合体の累積を生じ得る。これは循環液から小部分をスリップストリームとして分離することにより簡単に防止することができる。所望ならば、蒸留により精製した希釈剤を工程で再使用するため、一緒にしたスリップストリームから再生利用することができる。

以下実施例により本発明を説明する。

実施例 1

一酸化炭素/エテン共重合体を下記のようにして製造した。容積3.8ℓの機械的に攪拌するオートクレーブにメタノール2ℓを仕込んだ。オートクレーブの中身を温度50℃とし、エテン分圧が13

1.8 dl/gのLVN(60)で融点が257℃であった。戸液と洗液を一緒にまとめた。その結果、パラジウム1.4mgと低重合体0.94gを含有するメタノール溶液2.4ℓを得た。これは触媒中に存在するパラジウムの13重量%が液中に移行しており、低重合体の発生が生成した共重合体をもとに計算して1.3重量%であったことを意味する。

実施例 2

下記の相異点、即ち

a) エテン分圧が15 bar、プロパン分圧が7 bar、一酸化炭素分圧が32 barとなるような量のエテン、プロパン及び一酸化炭素をオートクレーブに圧入したこと、及び

b) 反応時間は6時間であったこと、

の外は、実施例1の共重合体と実質的に同様にして一酸化炭素/エテン/プロパンのターポリマーを製造した。

収量はターポリマー 10g あった。重合速度はターポリマー 1.7kg/パラジウムg・時間であった。ターポリマーは 0.8 dl/g のLVN(60)と 238℃の融点を有した。戸液と洗液をまとめた後、パラジウム 1.6gと低重合体 1.2gを含むメタノール溶液 2.3Lを得た。これは触媒中にあったパラジウムの15重量%が液体中に移行し、低重合体が生成したターポリマーをもとに計算し 1.1重量%だったことを意味する。

実施例 3

下記の相違点、即ち

- a) 反応温度は80℃であったこと、
- b) エテン分圧が32 barで一酸化炭素分圧が 28 bar になるような量のエテン及び一酸化炭素をオートクレーブに圧入したこと、
- c) 使った触媒溶液が下記を含んでいたこと：
メタノール 9 ml

実施例 4

下記相違点、即ち

- a) 反応温度は80℃であったこと、
 - b) エテン分圧が23 bar、プロペン分圧が19 barで、一酸化炭素分圧が38 barとなるような量のエテン、プロペン及び一酸化炭素をオートクレーブに圧入したこと、
 - c) 用いた触媒溶液は実施例3のそれと同じであったこと、及び
 - d) 反応時間は 8.5時間であったこと
- の外は、実施例1の共重合体と実質上同様にして一酸化炭素/エテン/プロペンのターポリマーを製造した。

収量はターポリマー 168gであった。重合速度はターポリマー 9.3kg/パラジウムg・時間であった。ターポリマーは 2.2 dl/g のLVN(60)と 221℃の融点を有した。

トルエン	3 ml
酢酸パラジウム	0.02mmol
トリフルオロ酢酸	0.4 mmol
1,3-ビス[ジ(2-メトキシフェニル)ホスフィノ]プロパン	0.024 mmol

d) 反応時間は13時間であったこと
の外は、実施例1の共重合体と実質的に同様にして一酸化炭素/エテンの共重合体を製造した。

収量は共重合体 111gであった。重合速度は共重合体 4kg/パラジウムg・時間であった。共重合体は 4.3 dl/g のLVN(60)と 256℃の融点を有していた。戸液と洗液とを一緒にまとめた後、パラジウム0.36gと低重合体 0.1gを含むメタノール溶液 2.1Lを得た。これは触媒中に存するパラジウムの17重量%が液体中に移行し、低重合体が共重合体をもとに計算して0.09重量%であったことを意味する。

戸液と洗液とを一緒にまとめた後、パラジウム0.76gと低重合体0.13gを含むメタノール溶液 1.9 Lを得た。これは触媒中に存じたパラジウムの36重量%が液体中に移行しており、低重合体の発生が生成ターポリマーをもとに計算して0.08重量%であったことを意味する。

実施例 5

次の相違点、即ち

- a) 反応温度は90℃であったこと、
 - b) エテン分圧が62 barで、一酸化炭素分圧が18 bar となるような量のエテン及び一酸化炭素をオートクレーブに圧入したこと、
 - c) 用いた触媒溶液は実施例3で使用したものと同じであったこと、及び
 - d) 反応時間が 1.4時間であったこと
- の外は、実施例1の共重合体と実質的に同様にして一酸化炭素/エテン共重合体を製造した。

収量は共重合体98gであった。重合速度は共重合体33kg/パラジウムg・時間であった。共重合体は1.9 dl/gのLVN(60)と260℃の融点を有していた。尹液と洗液とを一緒にまとめた後、パラジウム1.6gと低重合体0.09gを含むメタノール溶液2.2ℓを得た。これは触媒中に存するパラジウムの中75重量%が液体中に移行しており、低重合体の発生が、生成した共重合体をもとに計算して0.09重量%であったことを意味する。

実施例 6

次の相違点、即ち

- a) 反応温度は90℃であったこと、
- b) エテン分圧が30 bar、プロペン分圧が12 barで、一酸化炭素分圧が38 barとなるような量のエテン、プロペン及び一酸化炭素をオートクレープに圧入したこと、
- c) 用いた触媒溶液は実施例3のそれと同じであ

得た2.2ℓのパラジウム含有メタノール溶液をオートクレープに導入したこと、

- b) 新たな触媒溶液を加えなかったこと、及び
 - c) 反応時間は2時間であったこと
- の外は、実施例5の共重合体と実質的に同様にして一酸化炭素/エテン共重合体を製造した。

収量は共重合体96gであった。重合速度は共重合体30kg/パラジウムg・時間であった。共重合体は1.7 dl/gのLVN(60)と258℃の融点を有した。

実施例 8

次の相違点、即ち

- a) 2ℓの新しいメタノールではなく実施例6で得た2.4ℓのパラジウム含有メタノール溶液をオートクレープに導入したこと、
- b) 新たな触媒溶液を加えなかったこと、及び
- c) 反応時間は5.9時間であったこと

ったこと、及び

- d) 反応時間は2.1時間であったこと

の外は、実施例1の共重合体と実質的に同様にして一酸化炭素/エテン/プロペンのターポリマーを製造した。

収量はターポリマー64gであった。重合速度は共重合体14kg/パラジウムg・時間であった。ターポリマーは1.5 dl/gのLVN(60)と237℃の融点を有した。尹液と洗液とを一緒にまとめた後、パラジウム1.4gと低重合体0.05gを含む2.4ℓのメタノール溶液を得た。これは触媒中に存するパラジウムの66重量%が液体中に移行しており、低重合体の発生が生成したターポリマーをもとに計算して0.08重量%であったことを意味する。実施例 7

次の相違点、即ち

- a) 2ℓの新しいメタノールではなく実施例5で

の外は、実施例6のターポリマーと実質的に同様にして一酸化炭素/エテン/プロペンのターポリマーを製造した。

収量はターポリマー96gであった。重合速度はターポリマー12kg/パラジウムg・時間であった。ターポリマーは1.6 dl/gのLVN(60)と238℃の融点を有した。

実施例1～8のうち、実施例7及び8が本発明によるものである。これらの実施例では、ポリマーIIを製造した先行の重合反応から生ずる触媒溶液に単量体を接触させることによってポリマーIを製造した。ポリマーIIの製造のためのこのような先行の重合反応は実施例5と6にそれぞれ記載している。実施例1～4は本発明の範囲を逸脱するが比較のため本明細書に含めてある。実施例1及び2の示すところでは、成分c)として一般式 $(R_1)_2P-R-P(R_1)_2$ のビスホスフィ

ンを含む触媒組成物を用いて、 $N(60)$ が0.5-2.5 dl/gで融点が225℃を超える重合体を製造するとき、生じた固体重合体を重合混合物から分離後の結果は、もともと触媒組成物中に存在していたパラジウムの量の大部分のみを含む液体と、更に、生成重合体をもとに計算して相当な量の低重合体とになる。実施例3及び4が示すところでは、 $LVN(60)$ が2.5 dl/gを上回る共重合体を製造するときと融点が225℃の下のターポリマーを製造するときの両方の場合とも、生じた重合体を重合混合物から分離した後の結果は、用いた触媒組成物が成分c)として一般式 $(R_2)_2P-R-P(R_2)_2$ のビスホスフィンを含んだものであったという事実にかかわらず、触媒組成物中に初め存在したパラジウムの量の中の大部分のみを含む液体である。

実施例1、3、5及び7により製造された一炭

化炭素/エテン共重合体は直鎖状構造を持っていることとそれらは式 $-(CO)-(C_2H_4)-$ の単位で構成されることが $^{13}C-NMR$ 解析を用いて立証された。 $^{13}C-NMR$ 解析により、実施例2、4、6及び8で製造した一炭化炭素/エテン/プロペンのターポリマーが直鎖状構造を持ち、又それらは式 $-(CO)-(C_2H_4)-$ の単位と式 $-(CO)-(C_3H_8)-$ の単位から成りこれらの単位は重合体内部で無秩序な分布を示すことも判明した。

代理人 弁理士 川口 義雄
代理人 弁理士 中村 至
代理人 弁理士 船山 武

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.